

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-251996
(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-047891 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 23.02.2001 (72)Inventor : SUNAKAWA TAKUYA

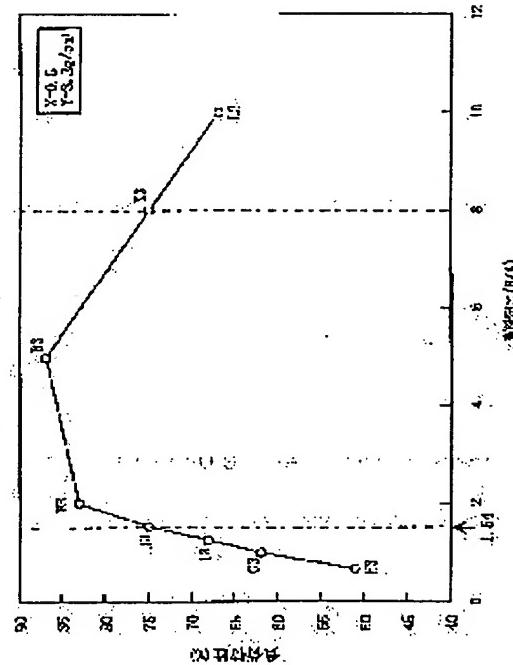
(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(72)Inventor : SUNAKAWA TAKUYA
MIYAMOTO KIKUZO
TAKAHASHI MASATOSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with an improved load characteristic such as a high rate discharge characteristic by optimizing a packing density of a positive electrode mix even when using a mixed positive electrode active material mixed with lithium containing manganese oxide having a spinel crystal structure and lithium containing cobalt oxide, optimizing average particle sizes of both active materials, and suppressing an orientation of the lithium containing cobalt oxide.

SOLUTION: Lithium cobaltate inside the mixed positive electrode active material is mixed so that a mass ratio X is within a range of $0.1 \leq X \leq 0.9$, the positive electrode mix is held in a positive electrode collector so that the packing density Yg/cm³ is within a range of $0.5X + 2.7 \leq Y \leq 0.6X + 3.3$, and an average particle size of the lithium cobaltate is larger than an average particle size of spinel lithium manganate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-251996
(P2002-251996A)

(43)公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
10/40

テマート(参考)

5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願2001-47891(P2001-47891)

(22)出願日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 宮本 吉久三

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

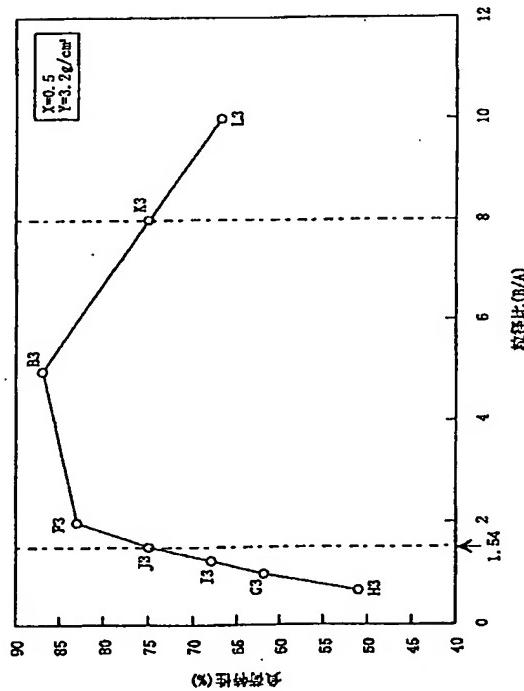
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物とリチウム含有コバルト酸化物が混合された混合正極活性物質を用いても、正極合剤の充填密度を最適化するとともに、これらの両活性物質の平均粒径を最適化することにより、リチウム含有コバルト酸化物の配向を抑制して、高率放電特性などの負荷特性が向上したリチウム二次電池を得られるようにする。

【解決手段】混合正極活性物質中のコバルト酸リチウムの質量比Xが $0.1 \leq X \leq 0.9$ の範囲になるように混合されているとともに、正極合剤の充填密度Y(g/cm^3)が $0.5X+2.7 \leq Y \leq 0.6X+3.3$ の範囲になるように正極集電体に保持されており、かつ、コバルト酸リチウムの平均粒径よりもスピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径の方が大きくなるようにしている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含有する負極と、非水系電解質とを備えたりチウム二次電池であって、

前記正極はコバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとが混合された混合正極活物質を主体とした正極合剤が正極集電体に保持されており、

前記混合正極活物質中の前記コバルト酸リチウムの質量比Xが $0.1 \leq X \leq 0.9$ の範囲になるように混合されているとともに、

前記正極合剤の充填密度Y(g/cm^3)が $0.5X + 2.7 \leq Y \leq 0.6X + 3.3$ の範囲になるように前記正極集電体に保持されており、

かつ、前記コバルト酸リチウムの平均粒径よりも前記スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径の方が大きいことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記コバルト酸リチウムの平均粒径をAとし、前記スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径をBとした場合に、 $1.5 \leq B/A \leq 8.0$ の関係を有するように前記コバルト酸リチウムと前記スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径を規定するようにしたことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記コバルト酸リチウムの平均粒径をAとし、前記スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径をBとした場合に、 $2.0 \leq B/A \leq 5.0$ の関係を有するように前記コバルト酸リチウムと前記スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径を規定するようにしたことを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 以上で $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記スピネル型マンガン酸リチウムは組成式が $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0.54 \leq ((1+X)+Z)/(2-Y) \leq 0.62$ で、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ で、 $Y \leq 0.5$ で、 $0 \leq Z \leq 0.1$ である)で表されることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】前記 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ で表されるスピネル型マンガン酸リチウムのMはAlまたはMgであることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】前記 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ で表されるスピネル型マンガン酸リチウムは $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ であることを特徴とする請求項5または請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】前記コバルト酸リチウムは組成式が $\text{Li}_{1-x}\text{MxO}_2$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq X \leq 0.1$ である)で表されることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含有する負極と、非水系電解質とを備えたりチウム二次電池に係わり、特に、正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な炭素材料などを負極活物質とし、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)、リチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)等のリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なりチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質材料とするリチウム二次電池が、小型軽量でかつ高容量な電池として実用化されるようになった。

【0003】ところで、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)やリチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)等のリチウム含有遷移金属酸化物は電池容量が大きい反面、充電状態での熱的安定性が低く、しかも、原材料たるコバルトやニッケルが高価で、資源的にも埋蔵量に限りがあるという問題があった。そこで、スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物(LiMn_2O_4)を正極活物質材料とするリチウム二次電池が提案されるようになった。このリチウム含有マンガン酸化物(LiMn_2O_4)は、原材料たるマンガンが資源的に豊富に存在して、安価であり、かつ充電状態での熱的安定性が高くて電池の安全性が向上することから、リチウム二次電池用正極活物質材料として有望視されている材料の一つである。

【0004】しかしながら、スピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物(LiMn_2O_4 : 以下ではスピネル型マンガン酸リチウムといふ)は熱的安定性には優れるが、電池容量、充放電サイクル特性には問題があった。これは、スピネル型マンガン酸リチウムは充電時に収縮し、放電時に膨張する性質を有するため、充放電サイクルが進行するに伴って、この電極に体積変化が生じる。すると、この体積変化に起因して活物質粒子同士が解離するようになって、集電効率が低下するためと考えられる。一方、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2 : 以下ではコバルト酸リチウムといふ)は充電時に膨張し、放電時に収縮する性質を有する。

【0005】そこで、充電時に収縮し、放電時に膨張する性質を有するスピネル型マンガン酸リチウムと、充電時に膨張し、放電時に収縮する性質を有するコバルト酸リチウムとを混合した混合正極活物質を用いることが特開平4-171660号公報にて提案されるようになった。この特開平4-171660号公報にて提案された正極においては、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを混合して用いることで、スピネル型マンガン酸リチウムよりも高容量化できるとともに、コバルト酸リチウムよりも熱的安定性が向上することとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、スピネル型マンガン酸リチウムはコバルト酸リチウムよりも単位体積当たりあるいは単位質量当たりのリチウムイオンの吸蔵・放出量が少なくて容量が小さくなるため、これらを混合して正極材料として用いると、コバルト酸リチウムを単独で用いた場合に比べて容量が低下するという問題を生じた。このため、この種の活物質を保持する集電体への充填密度を向上させることにより、容量の低下を抑制することが考えられるようになった。しかしながら、コバルト酸リチウムは平板状の粒子を有しているので配向性が高く、充填密度を上げるとコバルト酸リチウムは集電体に対して平行に配向するため、電解液の浸透性が低下するとともに、リチウムイオンの吸蔵・放出が生じる結晶面が電極表面に存在しにくくなるなどの理由により、高率放電特性などの負荷特性が低下するという問題を生じた。

【0007】そこで、本発明は上記問題点を解消するためになされたものであって、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムが混合された混合正極活物質を用いても、正極合剤の充填密度を最適化するとともに、これらの両活物質の平均粒径を最適化することにより、コバルト酸リチウムの配向を抑制して、高率放電特性などの負荷特性が向上したリチウム二次電池を得られるようすることを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記目的を達成するため、本発明のリチウム二次電池に用いる正極は、コバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとが混合された混合正極活物質を主体とした正極合剤が正極集電体に保持されており、この混合正極活物質中のコバルト酸リチウムの質量比 X が $0.1 \leq X \leq 0.9$ の範囲になるように混合されているとともに、正極合剤の充填密度 Y (g/cm^3)が $0.5X+2.7 \leq Y \leq 0.6X+3.3$ の範囲になるように正極集電体に保持されており、かつ、コバルト酸リチウムの平均粒径よりもスピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径の方が大きくなるようにしている。なお、正極合剤の充填密度 Y は、正極集電体の体積を除いた正極の単位体積当

たりの合剤の質量(g/cm^3)を意味している。

【0009】スピネル型マンガン酸リチウムはコバルト酸リチウムよりも電子伝導性が低いため、コバルト酸リチウムが少なすぎると、混合正極活物質の電子伝導性が低下して高率放電特性などの負荷特性が低下する。一方、スピネル型マンガン酸リチウムの添加量が少なすぎると、コバルト酸リチウムが配向することを抑制しきれなくなつて高率放電特性などの負荷特性が低下する。このため、スピネル型マンガン酸リチウムの混合質量比は 0.9 より小さくかつ 0.1 より大きくする(スピネル型マンガン酸リチウムの質量比を X とすると、 $0.1 \leq X \leq 0.9$)のが望ましい。

【0010】ここで、コバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとからなる混合正極活物質を主体とする正極合剤(具体的には、混合正極活物質と導電剤と結着剤とが混合されたもの)の充填密度が小さいと、正極合剤中の各活物質粒子の電気的接触が少なくなるために高率放電特性などの負荷特性が低下する。また、正極合剤の充填密度が大きすぎると、電極形成時の過剰な圧力により、混合正極活物質に過大な圧力が付加されてスピネル型マンガン酸リチウムの粒子が破壊され、結果として、コバルト酸リチウムの配向を抑制することができなくなつて高率放電特性などの負荷特性が低下する。そこで、種々の実験を行つた結果、正極合剤の充填密度を Y (g/cm^3)とすると、 $0.5X+2.7 \leq Y \leq 0.6X+3.3$ の範囲の充填密度になるように正極集電体に保持されているのが望ましい。

【0011】この場合、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径がコバルト酸リチウムの平均粒径よりも小さくなると、高充填密度時にコバルト酸リチウムが集電体に対して平行に配向しやすくなり、その結果、リチウムイオンの吸蔵・放出が生じる結晶面が電極表面に存在しにくくなり、かつ電解液の浸透性が低下するため、高率放電特性などの負荷特性が低下する。このため、コバルト酸リチウムの平均粒径よりもスピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径の方が大きくなるようにする必要がある。これにより、コバルト酸リチウムが集電体に対して平行に配向されることがスピネル型マンガン酸リチウムについて抑制されるようになって、電解液の浸透性が向上するとともに高率放電特性などの負荷特性が向上する。

【0012】そして、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比(B/Δ)が、 $1.5 \leq B/\Delta \leq 8.0$ の範囲内であれば、高充填密度にするために電極形成時に大きな加圧力が付加されても、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの間で圧縮力が適度に分散されるようになつて、コバルト酸リチウムが配向することが抑制されるため、高率放電特性などの負荷特性が向上する。また、 $2.0 \leq B/\Delta \leq 5.0$ の範囲内であればさらに負荷特性が向上する。

【0013】また、スピネル型マンガン酸リチウムとコ

バルト酸リチウムの平均粒径比(B/A)を固定した場合、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径が $6 \mu\text{m}$ を下回ると、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムのいずれの平均粒径も小さくなることにより、正極合剤を所定の密度に圧縮するために必要となる加圧力が増加する。この結果、コバルト酸リチウムにより大きな圧縮力が付加されるようになるので、コバルト酸リチウムが配向し易くなつて高率放電特性などの負荷特性が低下する。一方、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径が $40 \mu\text{m}$ を上回ると、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムのいずれの平均粒径も大きくなることにより、これらの両粒子の表面積が低下して、電解液との反応面積が低下することとなって高率放電特性などの負荷特性が低下する。このため、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径B(μm)は、 $6 \mu\text{m} \leq B \leq 40 \mu\text{m}$ に規定するのが望ましく、より望ましくは $10 \mu\text{m} \leq B \leq 30 \mu\text{m}$ に規定するのが好ましい。

【0014】なお、本発明に用いるスピネル型マンガン酸リチウムは、組成式が $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0.54 \leq (1+x) + z \leq 0.62$ で、 $-0.15 \leq x \leq 0.15$ で、 $y \leq 0.5$ で、 $0 \leq z \leq 0.1$ である)で表される組成のものであれば同様な結果が得られるが、このうち、特に優れた高温特性(高温での充放電サイクル、高温保存性等)を示すためには、Mg 添加系あるいはAl 添加系のものを用いるのが望ましい。

【0015】また、コバルト酸リチウムとしては、組成式が $\text{Li}_{1-x}\text{MxO}_2$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.1$ である)で表されるコバルト酸リチウムを用いれば、同様な結果が得られるが、このうち、特に優れた放電特性を示すためには、Cr 添加系、Mn 添加系、Al 添加系、Ti 添加系のものを用いるのが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】ついで、本発明の実施の形態を以下に説明する。

1. 混合正極活物質の作製

まず、正極活物質として、平均粒径が $4 \mu\text{m}$ ($A=4 \mu\text{m}$)のコバルト酸リチウム($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$)粉末と、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ ($B=20 \mu\text{m}$)のスピネル型マンガン酸リチウム($\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$)粉末とをそれぞれ公知の方法で合成した。なお、ここでいう平均粒径とは、各活物質粉末をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察して、一次粒子が凝集した二次粒子の大きさを実測し、これらの多数の二次粒子の大きさを平均して

求めた値である。この場合、コバルト酸リチウム粉末とスピネル型マンガン酸リチウム粉末との平均粒径比B/Aは 5.0 ($B/A=5$)となる。

【0017】ついで、これらのコバルト酸リチウム粉末とマンガン酸リチウム粉末とを所定の質量比率で混合して、各混合正極活物質a、b、c、d、eをそれぞれ作製した。なお、ここでは、得られた混合正極活物質に対するコバルト酸リチウムの添加割合(質量割合)を混合比として定義し、この混合比をXで表すこととした。ここで、混合比Xが 0.1 ($X=0.1$)となる混合正極活物質をaとし、混合比Xが 0.5 ($X=0.5$)となる混合正極活物質をbとし、混合比Xが 0.9 ($X=0.9$)となる混合正極活物質をcとし、混合比Xが 0.05 ($X=0.05$)となる混合正極活物質をdとし、混合比Xが 0.95 ($X=0.95$)となる混合正極活物質をeとした。

【0018】2. 正極の作製

ついで、得られた混合正極活物質a、b、c、d、eをそれぞれ用い、この混合正極活物質a、b、c、d、eが 85 質量部で、導電剤としてのカーボンブラックが 10 質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末が 5 質量部となるように混合して、正極合剤を作製した。ついで、得られた正極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と混合して正極スラリーとした後、この正極スラリーを厚みが $20 \mu\text{m}$ の正極集電体(アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔)の両面にドクターブレード法により塗布(なお、正極リードを取り付けるために間欠塗布により未塗布部を設けた)して、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した。これを乾燥させた後、圧延ロールを用いて所定の充填密度となるように圧延し、所定寸法(例えば幅が 40 mm で、長さが 280 mm)に切断して正極を作製した。

【0019】なお、混合正極活物質aを用い、 $2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をa₁とし、 $2.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をa₂とし、 $3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をa₃とし、 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をa₄とした。また、混合正極活物質bを用い、 $2.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をb₁とし、 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をb₂とし、 $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をb₃とし、 $3.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をb₄とし、 $3.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をb₅とした。

【0020】また、混合正極活物質cを用い、 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をc₁とし、 $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をc₂とし、 $3.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をc₃とし、 $4.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をc₄とした。さらに、混合正極活物質dを用い、 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をd₁とし、 $3.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をd₂とした。また、混合正極活物質eを用い、 $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正

極をe 1とし、3.5 g / cm³の充填密度の正極をe 2とした。

【0021】3. 負極の作製

天然黒鉛粉末が95質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末が5質量部となるように混合した後、これをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と混合して負極スラリーを調製した。この後、得られた負極スラリーを厚みが1.8 μmの負極集電体(銅箔)の両面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の両面に活性物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧延ロールを用いて所定の厚みになるまで圧延し、所定寸法(例えば幅が42mmで、長さが300mm)に切断して負極を作製した。なお、負極活性物質としては、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸収・放出し得るカーボン系材料、例えば、カーボンブラック、コーカス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体、あるいはリチウム、リチウムを主体とする合金、非晶質酸化物等の公知のものを用いてもよい。

【0022】4. リチウム二次電池の作製

ついで、上述のように作製した各正極a 1, a 2, a 3, a 4, b 1, b 2, b 3, b 4, b 5, c 1, c 2, c 3, c 4, d 1, d 2, e 1, e 2と、上述のようにして作製した負極とをそれぞれ用い、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて積層した後、これらを渦巻状に巻回して渦巻状電極群とした。これらを円筒状の金属製外装缶にそれぞれ挿入した後、各集電体から延出する集電タブを各端子に溶接し、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶解した非水電解液を注入した。この後、外装缶の開口部に絶縁パッキングを介して正極蓋を取り付けた後、封口してリチウム二次電池A 1, A 2, A 3, A 4, B 1, B 2, B 3, B 4, B 5, C 1, C 2, C 3, C 4, D 1, D 2, E 1, E 2をそれぞれ作製した。

【0023】ここで、正極a 1を用いたものをリチウム二次電池A 1とし、正極a 2を用いたものをリチウム二次電池A 2とし、正極a 3を用いたものをリチウム二次電池A 3とし、正極a 4を用いたものをリチウム二次電池A 4とした。また、正極b 1を用いたものをリチウム二次電池B 1とし、正極b 2を用いたものをリチウム二次電池B 2とし、正極b 3を用いたものをリチウム二次電池B 3とし、正極b 4を用いたものをリチウム二次電池B 4とし、正極b 5を用いたものをリチウム二次電池B 5とした。また、正極c 1を用いたものをリチウム二次電池C 1とし、正極c 2を用いたものをリチウム二次電池C 2とし、正極c 3を用いたものをリチウム二次電池C 3とし、正極c 4を用いたものをリチウム二次電池C 4とした。さらに、正極d 1を用いたものをリチウム二次電池D 1とし、正極d 2を用いたものをリチウム二

次電池D 2とし、正極e 1を用いたものをリチウム二次電池E 1とし、正極e 2を用いたものをリチウム二次電池E 2とした。

【0024】なお、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネート(EC)にジエチルカーボネート(DEC)を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)、γ-ブチロラクトン(GLB)等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(EMC)、1,2-ジメチキシエタン(DME)、エトキシメチキシエタン(EME)などの低沸点溶媒との混合溶媒を用いてもよい。また、これらの溶媒に溶解される溶質としては、LiPF₆以外に、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCF₃(CF₂)₃SO₃等を用いてもよい。さらに、ポリマー電解質、ポリマーに非水電解液を含浸させたようなゲル状電解質、固体電解質なども使用できる。

【0025】5. リチウム二次電池の充放電試験

これらの各電池A 1, A 2, A 3, A 4, B 1, B 2, B 3, B 4, B 5, C 1, C 2, C 3, C 4, D 1, D 2, E 1, E 2を用いて、室温(約25°C)で、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、600mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで放電させて、放電時間から放電容量α(mAh)を求めた。この後、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、1800mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで高率放電させて、放電時間から放電容量β(mAh)を求めた。ついで、これらの放電容量の比β/α(%)を算出して負荷特性とすると、下記の表1に示すような結果となった。

【0026】

【表1】

電池の 種類	混合正極活物質の内訳			負荷特性 (%)
	混合比 (X)	充填密度 (g/cm ³)	粒径比 (B/A)	
A1	0.10	2.6	5.0	51
A2	0.10	2.8	5.0	82
A3	0.10	3.3	5.0	83
A4	0.10	3.5	5.0	55
B1	0.50	2.9	5.0	64
B2	0.50	3.0	5.0	86
B3	0.50	3.2	5.0	87
B4	0.50	3.6	5.0	77
B5	0.50	3.8	5.0	61
C1	0.90	3.0	5.0	53
C2	0.90	3.2	5.0	80
C3	0.90	3.8	5.0	81
C4	0.90	4.0	5.0	50
D1	0.05	3.0	5.0	40
D2	0.05	3.3	5.0	43
E1	0.95	3.2	5.0	52
E2	0.95	3.5	5.0	53

【0027】上記表1の結果から、正極合剤の充填密度(g/cm^3)を横軸とし、負荷特性(%)を縦軸としてグラフで表すと図1に示すような結果となった。この図1の結果から明らかなように、コバルト酸リチウム粉末とスピネル型マンガン酸リチウム粉末の平均粒径比(B/Λ)を5($B/\Lambda=5$)とした場合、正極合剤の充填密度が変化することにより負荷特性も変化し、正極合剤の充填密度の最適な範囲は、コバルト酸リチウムの混合比(混合正極活物質に対するコバルト酸リチウムの添加割合(質量割合))Xにより変化することが分かる。

【0028】そこで、コバルト酸リチウムの混合比を横軸(X軸)とし、正極合剤の充填密度を縦軸(Y軸)としてプロットすると図2に示すような結果となった。なお、図2においては、図1で負荷特性が75%以上のリチウム二次電池A2, A3, B2, B3, B4, C2, C3を○印で示し、負荷特性が75%未満のリチウム二次電池A1, A4, B1, B5, C1, C4, D1, D2, E1, E2を×印で示している。ここで、図2において、○印と×印を区画する下限線を引くと、 $Y=0.5X+2.7$ という式が得られ、○印と×印を区画する上限線を引くと、 $Y=0.6X+3.3$ という式が得られた。

【0029】図2の結果から次のことが明らかとなつた。つまり、コバルト酸リチウムの混合比Xが0.1以

上で0.9以下($0.1 \leq X \leq 0.9$)の範囲で、かつ $Y=0.5X+2.7$ の式で表される直線以上で、 $Y=0.6X+3.3$ の式で表される直線以下($0.5X+2.7 \leq Y \leq 0.6X+3.3$)の範囲、即ち、コバルト酸リチウムの混合比と正極合剤の充填密度が図2の斜線部分の範囲内であれば負荷特性に優れたりチウム二次電池が得られるということができる。このことから、コバルト酸リチウムの混合比Xは0.1以上で0.9以下に規制し、正極合剤の充填密度Y(g/cm^3)は、 $0.5X+2.7 \leq Y \leq 0.6X+3.3$ の関係を有する範囲に規制する必要があるといふことができる。

【0030】これは、スピネル型マンガン酸リチウムはコバルト酸リチウムよりも電子伝導性が低いため、コバルト酸リチウムの混合比Xが0.1を下回ると、混合正極活物質の電子伝導性が低下して、負荷特性が低下したと考えられる。また、コバルト酸リチウムの混合比Xが0.9を上回ると、スピネル型マンガン酸リチウムの添加量が少なすぎるため、コバルト酸リチウムが配向することを抑制しきれなくなつて、リチウムイオンの吸蔵・放出量が低下して、負荷特性が低下したと考えられる。

【0031】また、正極合剤の充填密度が $0.5X+2.7$ を下回ると、正極合剤中の各活物質粒子の電気的接触が少なくなるために負荷特性が低下すると考えられる。一方、正極合剤の充填密度が $0.6X+3.3$ を上回ると、電極形成時の過剰な加圧力により、混合正極活物質に過大な圧力が付加されてスピネル型マンガン酸リチウムの粒子が破壊されるとともに、コバルト酸リチウムが配向することにより、負荷特性が低下したと考えられる。

【0032】6. 粒径比を変化させた場合の充填密度と負荷特性の関係についての検討

上述した例においては、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比を5に固定し、コバルト酸リチウムの混合比Xを変化させた場合の正極合剤の充填密度と負荷特性の関係について検討したが、以下では、コバルト酸リチウムの混合比Xを0.5に固定し、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比(B/Λ)を変化させた場合の正極合剤の充填密度と負荷特性の関係について検討した。

【0033】ここで、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比が2($B/\Lambda=2$)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径Aが $10\mu\text{m}$ のもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが $20\mu\text{m}$ のもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質fを作製した。同様に、平均粒径比が1($B/\Lambda=1$)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径Aが $20\mu\text{m}$ のもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが $20\mu\text{m}$ のもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合

正極活物質gを作製した。また、平均粒径比が0.67($B/\Delta=0.67$)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径 Δ が30μmのもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが20μmのもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるよう混合して混合正極活物質hを作製した。

【0034】ついで、得られた混合正極活物質f、g、hをそれぞれ用いて、上述と同様に正極スラリーとした後、この正極スラリーを正極集電体(アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔)の両面に塗布して正極合剤層を形成し、乾燥させた後、圧延し、所定寸法に切断して正極を作製した。なお、混合正極活物質fを用い、2.9g/cm³の充填密度の正極をf1とし、3.0g/cm³の充填密度の正極をf2とし、3.2g/cm³の充填密度の正極をf3とし、3.6g/cm³の充填密度の正極をf4とし、3.8g/cm³の充填密度の正極をf5とした。

【0035】また、混合正極活物質gを用い、2.9g/cm³の充填密度の正極をg1とし、3.0g/cm³の充填密度の正極をg2とし、3.2g/cm³の充填密度の正極をg3とし、3.6g/cm³の充填密度の正極をg4とし、3.8g/cm³の充填密度の正極をg5とした。さらに、混合正極活物質hを用い、2.9g/cm³の充填密度の正極をh1とし、3.0g/cm³の充填密度の正極をh2とし、3.2g/cm³の充填密度の正極をh3とし、3.6g/cm³の充填密度の正極をh4とし、3.8g/cm³の充填密度の正極をh5とした。

【0036】ついで、上述のように作製した各正極をそれぞれ用いて、上述と同様にリチウム二次電池F1(正極f1を用いたもの)、F2(正極f2を用いたもの)、F3(正極f3を用いたもの)、F4(正極f4を用いたもの)、F5(正極f5を用いたもの)、G1(正極g1を用いたもの)、G2(正極g2を用いたもの)、G3(正極g3を用いたもの)、G4(正極g4を用いたもの)、G5(正極g5を用いたもの)、H1(正極h1を用いたもの)、H2(正極h2を用いたもの)、H3(正極h3を用いたもの)、H4(正極h4を用いたもの)、H5(正極h5を用いたもの)をそれぞれ作製した。

【0037】この後、上述と同様に室温(約25°C)で、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、600mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで放電させて、放電時間から放電容量 α (mA·h)を求めた。この後、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、1800mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで高率放電させて、放電時間から放電容量 β (mA·h)を求めた。ついで、これらの放電容量の比 β/α (%)を算出して負荷特性とすると、下記の表2に示す

ような結果となった。

【0038】

【表2】

電池の種類	混合正極活物質の内訳					負荷特性(%)
	混合比(X)	充填密度(g/cm ³)	粒径A(μm)	粒径B(μm)	粒径比(B/A)	
F1	0.50	2.9	10	20	2.0	62
F2	0.50	3.0	10	20	2.0	83
F3	0.50	3.2	10	20	2.0	83
F4	0.50	3.6	10	20	2.0	75
F5	0.50	3.8	10	20	2.0	60
G1	0.50	2.9	20	20	1.0	51
G2	0.50	3.0	20	20	1.0	61
G3	0.50	3.2	20	20	1.0	62
G4	0.50	3.6	20	20	1.0	56
G5	0.50	3.8	20	20	1.0	49
H1	0.50	2.9	30	20	0.67	42
H2	0.50	3.0	30	20	0.67	50
H3	0.50	3.2	30	20	0.67	51
H4	0.50	3.6	30	20	0.67	46
H5	0.50	3.8	30	20	0.67	41

【0039】上記表2の結果から、充填密度(g/cm³)を横軸とし、負荷特性(%)を縦軸としてグラフで表すと図3に示すような結果となった。なお、図3には上述したりチウム二次電池B1、B2、B3、B4、B5の結果も併せて示している。図3の結果から明らかのように、コバルト酸リチウムの混合比Xを0.5に固定した場合、コバルト酸リチウム粉末とスピネル型マンガン酸リチウム粉末の平均粒径比(B/A)が5.0、2.0、1.0、0.67と低下するに伴って負荷特性が低下することが分かる。そして、平均粒径比(B/A)が変化した場合であっても充填密度の最適な範囲があることが分かる。

【0040】そして、正極合剤の充填密度Yが2.95(0.5X+2.7=0.5×0.5+2.7=2.95)以上で、3.6(0.6X+3.3=0.6×0.5+3.3=3.6)以下の範囲内で、コバルト酸リチウム粉末とスピネル型マンガン酸リチウム粉末の平均粒径比(B/A)が1より大きければ、良好な負荷特性が得られるので、正極合剤の充填密度Yは、0.5X+2.7≤Y≤0.6X+3.3で、コバルト酸リチウム粉末とスピネル型マンガン酸リチウム粉末の平均粒径比(B/A)は1より大きくするのが望ましいことができる。

【0041】7. 平均粒径比と負荷特性の関係についての検討

上述した例においては、コバルト酸リチウムの混合比Xを0.5に固定し、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比を変化させた場合の正極合剤の充填密度と負荷特性の関係についての検討したが、以下では、コバルト酸リチウムの混合比Xを0.5に固定するとともに、正極合剤の充填密度を3.2g/cm³に固定し、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比と負荷特性の関係についての検討した。

【0042】ここで、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比が1.25(B/A=1.25)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径Aが16μmのもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが20μmのもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質iを作製した。同様に、平均粒径比が1.54(B/A=1.54)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径Aが13μmのもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが20μmのもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質jを作製した。

【0043】また、平均粒径比が8.0(B/A=8.0)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径Aが2.5μmのもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが20μmのもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質kを作製した。さらに、平均粒径比が10(B/A=10)となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径Aが2μmのもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが20μmのもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質lを作製した。

【0044】ついで、得られた混合正極活物質i、j、k、lをそれぞれ用いて、上述と同様に正極スラリーとした後、この正極スラリーを正極集電体(アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔)の両面に塗布して正極合剤層を形成し、乾燥させた後、圧延し、所定寸法に切断して正極を作製した。なお、混合正極活物質iを用い、3.2g/cm³の充填密度の正極をi3とした。同様に、混合正極活物質jを用い、3.2g/cm³の充填密度の正極をj3とし、混合正極活物質kを用い、3.2g/cm³の充填密度の正極をk3とし、混合正極活物質lを用い、3.2g/cm³の充填密度の正極をl3とした。

【0045】ついで、上述のように作製した各正極をそれぞれ用いて、上述と同様にリチウム二次電池I3(正極i3を用いたもの)、J3(正極j3を用いたもの)、K3(正極k3を用いたもの)、L3(正極l3を用いたもの)をそれぞれ作製した。この後、上述と同様に室温(約25°C)で、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、600mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで放電させて、放電時間から放電容量α(mAh)を求めた。この後、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、1800mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで高率放電させて、放電時間から放電容量β(mAh)を求めた。ついで、これらの放電容量の比β/α(%)を算出して負荷特性とすると、下記の表3に示すような結果となった。なお、表3には上述したリチウム二次電池B3、F3、G3、H3の結果も併せて示している。

【0046】

【表3】

電池の種類	混合正極活物質の内訳					負荷特性(%)
	混合比(X)	充填密度(g/cm ³)	粒径A(μm)	粒径B(μm)	粒径比(B/A)	
H3	0.50	3.2	30	20	0.67	51
G3	0.50	3.2	20	20	1.0	62
I3	0.50	3.2	16	20	1.25	68
J3	0.50	3.2	13	20	1.54	75
F3	0.50	3.2	10	20	2.0	83
B3	0.50	3.2	4	20	5.0	87
K3	0.50	3.2	2.5	20	8.0	75
L3	0.50	3.2	2	20	10	67

【0047】上記表3の結果から、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比(B/A)を横軸とし、負荷特性(%)を縦軸としてグラフで

表すと図4に示すような結果となった。図4の結果から明らかなように、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比(B/A)が、1.5≤B

$\Delta \leq 8$ の範囲内であれば負荷特性が向上し、 $\Delta \leq 5$ の範囲内であればさらに負荷特性が向上することが分かる。これは、高充填密度にするために電極形成時に大きな加圧力が付加されても、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比(B/Δ)がこの範囲内であれば、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの間で圧縮力が適度に分散されるようになって、コバルト酸リチウムが配向することを抑制できるためと考えられる。

【0048】8. コバルト酸リチウムの平均粒径についての検討

上述した例においては、コバルト酸リチウムの混合比Xを0.5に固定するとともに、正極合剤の充填密度を $3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ に固定し、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比と負荷特性の関係についての検討したが、以下では、コバルト酸リチウムの混合比Xを0.5に固定するとともに、正極合剤の充填密度を $3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ に固定し、かつスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比を 2 ($B/\Delta = 2$)に固定した場合、コバルト酸リチウムの平均粒径と負荷特性の関係についての検討した。

【0049】ここで、平均粒径比が2となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径 Δ が $3\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが $6\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質mを作製した。同様に、平均粒径比が2となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径 Δ が $5\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが $10\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質nを作製した。

【0050】また、平均粒径比が2となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径 Δ が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質oを作製し

た。さらに、平均粒径比が2となるコバルト酸リチウム粉末(平均粒径 Δ が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とスピネル型マンガン酸リチウム粉末(平均粒径Bが $4.0\text{ }\mu\text{m}$ のもの)とを用い、コバルト酸リチウム粉末の混合比Xが0.5になるように混合して混合正極活物質pを作製した。

【0051】ついで、得られた混合正極活物質m、n、o、pをそれぞれ用いて、上述と同様に正極スラリーとした後、この正極スラリーを正極集電体(アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔)の両面に塗布して正極合剤層を形成し、乾燥させた後、圧延し、所定寸法に切断して正極を作製した。なお、混合正極活物質mを用い、 $3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をm3とした。同様に、混合正極活物質nを用い、 $3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をn3とし、混合正極活物質oを用い、 $3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をo3とし、混合正極活物質pを用い、 $3.2\text{ g}/\text{cm}^3$ の充填密度の正極をp3とした。

【0052】ついで、上述のように作製した各正極をそれぞれ用いて、上述と同様にリチウム二次電池M3(正極m3を用いたもの)、N3(正極n3を用いたもの)、O3(正極o3を用いたもの)、P3(正極p3を用いたもの)をそれぞれ作製した。この後、上述と同様に室温(約 25°C)で、 6.0 mA の充電電流で、電池電圧が 4.2 V になるまで定電流充電した後、 6.00 mA の放電電流で電池電圧が 3.1 V になるまで放電させて、放電時間から放電容量 α (mAh)を求めた。この後、 6.0 mA の充電電流で、電池電圧が 4.2 V になるまで定電流充電した後、 1.800 mA の放電電流で電池電圧が 3.1 V になるまで高率放電させて、放電時間から放電容量 β (mAh)を求めた。ついで、これらの放電容量の比 β/α (%)を算出して負荷特性とすると、下記の表3に示すような結果となった。なお、表3には上述したリチウム二次電池F3の結果も併せて示している。

【0053】

【表4】

電池の種類	混合正極活物質の内訳					負荷特性(%)
	混合比(X)	充填密度(g/cm ³)	粒径A(μm)	粒径B(μm)	粒径比(B/A)	
M3	0.50	3.2	3	6	2.0	76
N3	0.50	3.2	5	10	2.0	82
F3	0.50	3.2	10	20	2.0	83
O3	0.50	3.2	1.5	3.0	2.0	80
P3	0.50	3.2	2.0	4.0	2.0	75

【0054】上記表4の結果から、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径(μm)を横軸とし、負荷特性(%)を縦軸としてグラフで表すと図5に示すような結

果となった。図5の結果から明らかのように、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径B(μm)が、 $6\text{ }\mu\text{m} \leq B \leq 40\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であれば負荷特性が向上し、1

$0 \mu\text{m} \leq B \leq 30 \mu\text{m}$ の範囲内であればさらに負荷特性が向上することが分かる。

【0055】これは、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの平均粒径比(B/A)を2に固定した場合、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径が $6 \mu\text{m}$ を下回ると、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムのいずれの平均粒径も小さくなることにより、正極合剤を所定の密度に圧縮するために必要となる加圧力が増加する。この結果、コバルト酸リチウムにより大きな圧縮力が付加されるようになるので、コバルト酸リチウムが配向し易くなつて負荷特性が低下したと考えられる。一方、スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径が $40 \mu\text{m}$ を上回ると、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムのいずれの平均粒径も大きくなることにより、これらの両粒子の表面積が低下して、電解液との反応面積が低下することとなって負荷特性が低下したと考えられる。

【0056】上述したように、本発明においては、混合正極活性質中のコバルト酸リチウムの質量比Xが $0.1 \leq X \leq 0.9$ の範囲になるように混合されているとともに、正極合剤の充填密度Y(g/cm^3)が $0.5X + 2.7 \leq Y \leq 0.6X + 3.3$ の範囲になるように正極集電体に保持されており、かつ、コバルト酸リチウムの平均粒径よりもスピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径の方が大きくなるようにしているので、コバルト酸リチウムが集電体に対して平行に配向されることがスピネル型マンガン酸リチウムに規制されるようになって、電解液の浸透性が向上するとともに高率放電特性などの負荷特性が向上する。

【0057】なお、上述した実施の形態においては、スピネル型マンガン酸リチウムとして $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ を用いる例について説明したが、スピネル型マンガン酸リチウムとしては、組成式が $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In,

Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0.54 \leq ((1+X)+Z)/(2-Y) \leq 0.62$ で、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ で、 $Y \leq 0.5$ で、 $0 \leq Z \leq 0.1$ である)で表される組成のものも同様な結果が得られる。このうち、特に優れた高温特性(高温での充放電サイクル、高温保存性等)を示すためには、Mg添加系あるいはAl添加系のものを用いるのが望ましい。

【0058】また、上述した実施の形態においては、コバルト酸リチウムとして LiCoO_2 を用いる例について説明したが、コバルト酸リチウムとしては、組成式が $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq X \leq 0.1$ である)で表される組成のものも同様な結果が得られる。このうち、特に優れた放電特性を示すためには、Cr添加系、Mn添加系、Al添加系、Ti添加系のものを用いるのが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの平均粒径比を一定とした場合の正極合剤の充填密度と負荷特性の関係を示す図である。

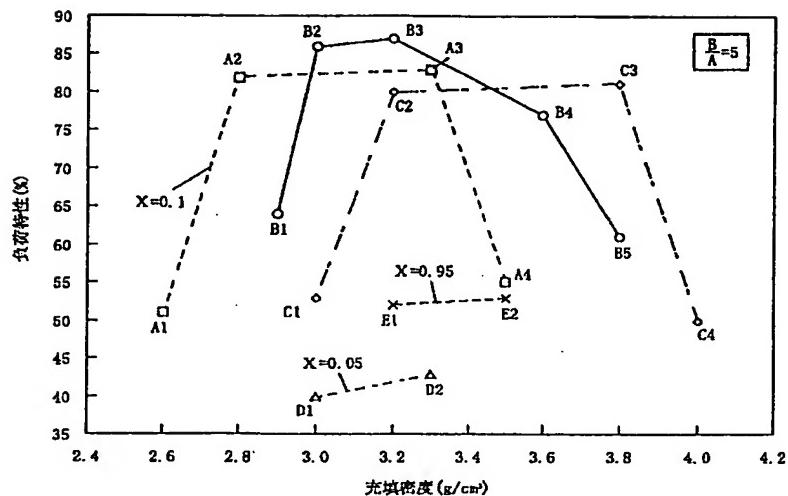
【図2】コバルト酸リチウムの混合比と正極合剤の充填密度の関係を示す図である。

【図3】コバルト酸リチウムの混合比を0.5とした場合の正極合剤の充填密度と負荷特性の関係を示す図である。

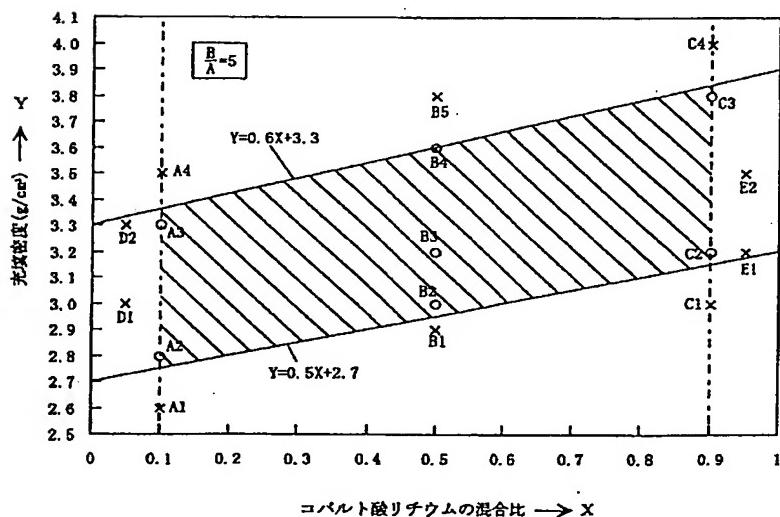
【図4】コバルト酸リチウムの混合比を0.5とし、正極合剤の充填密度を $3.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ とした場合のスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとの平均粒径比と負荷特性の関係を示す図である。

【図5】スピネル型マンガン酸リチウムの平均粒径と負荷特性の関係を示す図である。

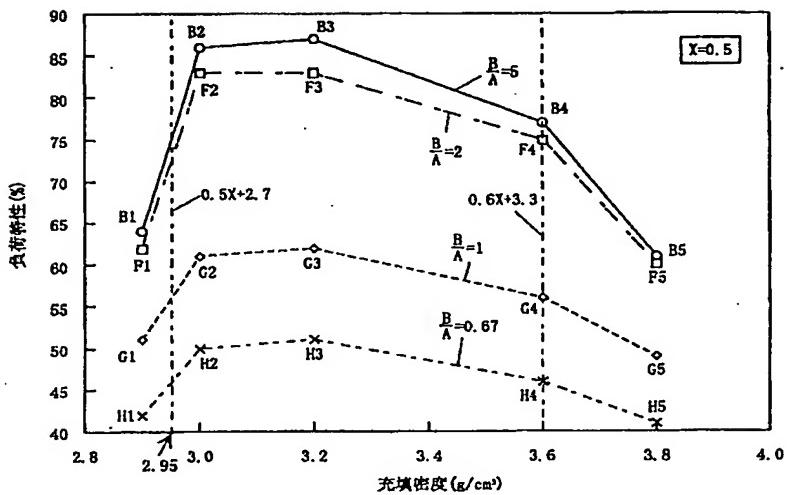
【図1】



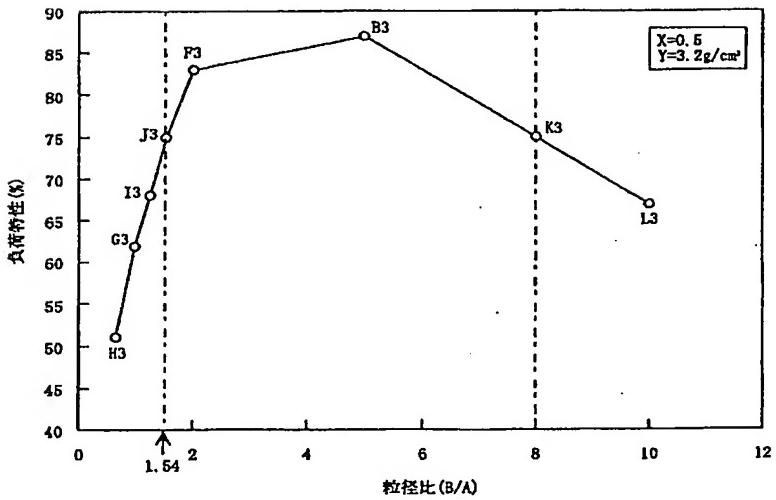
【図2】



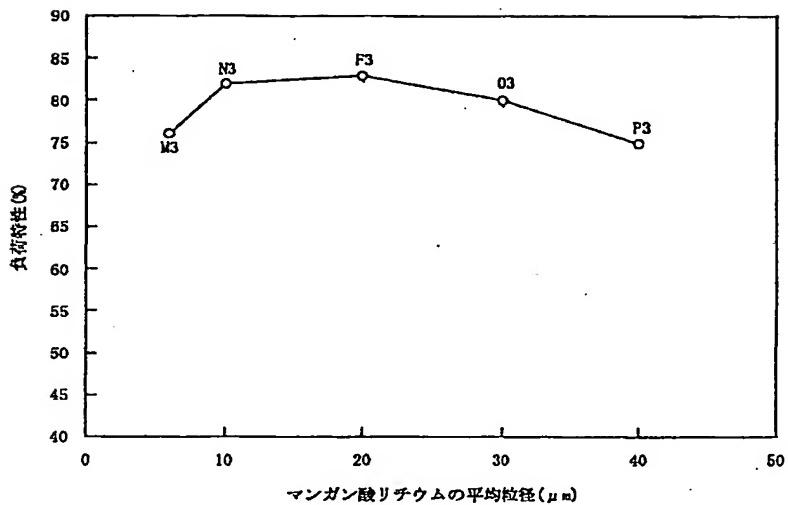
[図3]



[図4]



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AL07 AM03 AM04
AM05 AM07 AM11 AM16 DJ07
DJ17 HJ02 HJ05 HJ08
5H050 AA02 BA17 CA08 CA09 CA29
CB08 DA02 DA04 EA24 FA19
HA02 HA05 HA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.